

В настоящей работе для сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ было проведено частичное замещение ионов Nb^{+5} на V^{+5} в В-подрешетке с получением составов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{11}$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Синтез образцов проводили твердофазным методом в интервале температур 600–1350 °С. Однофазность образцов доказана рентгенографически. Установлено, что все составы обладают кубической структурой двойного перовскита и изоструктурны $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Установлено, что с увеличением содержания ванадия параметр элементарной ячейки закономерно уменьшается.

Методом синхронного термического анализа показано, что все исследуемые образцы способны к поглощению воды из газовой фазы.

Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности в атмосфере с низким содержанием паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм) и в атмосфере высокой влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм). Установлено, что для всех исследуемых составов при температурах ниже 600 °С во влажной атмосфере электропроводность возрастает по сравнению со значениями в сухой атмосфере, что, вероятно, обусловлено появлением протонного переноса. Кроме того, показано, что проводимость V-замещенных составов значительно увеличивается по сравнению с $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ПИРИДИНИЯ И ГОЛЬМИЯ

Филиппенко В.В.

Тверской государственный университет
170000, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

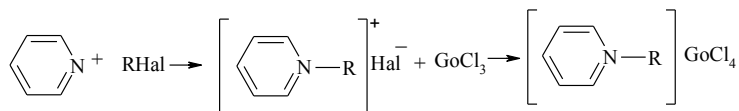
Изучение магнитных свойств редкоземельных металлов представляет большой теоретический и практический интерес. Редкоземельные металлы за исключением скандия, иттрия, лантана, иттербия и лютеция имеют высокие значения парамагнитной восприимчивости по сравнению с обычными металлами. Часть металлов – гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий и эрбий, а также и европий обладают ферромагнетизмом. Способность ионов лантаноидов к комплексообразованию проявляется при наличии у лигандов электронных пар. Азотсодержащие и кислородсодержащие молекулы типа аминов и органических кислот образуют комплексы с лантаноидами. Устойчивость этих комплексных соединений

лантаноидов в сравнении с их аналогами для металлов из коротких рядов несколько ниже [1].

Ионные жидкости (ИЖ) – расплавы некоторых органических солей, жидкие при комнатной температуре. Ионные жидкости содержат органические молекулы (катионная частица) и неорганические анионы. Благодаря своим свойствам они являются уникальными объектами для химических исследований, использования их в катализе, органическом синтезе и других областях, включая биохимические процессы [2]. Методы получения ионных жидкостей достаточно просты. Наиболее употребительны три основных метода [3]: 1) реакция обмена между солью серебра, содержащего необходимый анион и галогенпроизводным с необходимым катионом; 2) реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла; 3) реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

Представленная работа посвящена получению комплексных соединений – ионных жидкостей, на основе органических катионов – алкилпиридиний хлоридов, с различной длиной углеводородного радикала, и неорганического аниона – гольмия хлорида GoCl_3 .

Исходные четвертичные соли пиридиния получены реакцией кватернизации пиридина алкилхлоридами. Соединения очищены перекристаллизацией из смеси этилацетат – ацетон. Строение подтверждено данными ИК – спектроскопии. Конверсией оксида гольмия Go_2O_3 хлороводородом с последующим обезвоживанием кристаллогидрата получен хлорид гольмия GoCl_3 . Далее реакцией взаимодействия солей N-алкилпиридиния с хлоридом гольмия в ацетоне [4] предполагается получить комплексные соединения гольмия с разной длиной углеводородного радикала в органическом катионе и изучить физико-химические свойства полученных соединений. Общая схема получения:



1. Спеддинг Ф.Х., Даан А.Х. Редкоземельные металлы: Пер. с англ./Под ред. Е. Савацкого. – Металлургия, 1965. 316 с.

2. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2008. № 8 С. 92-98.

3. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. журн., 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 13-35.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Фофанов Г.Л., Чернышов М.В., Половов И.Б., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Расплавленные галогениды могут быть весьма эффективно использованы в качестве рабочих сред для электролитического получения и рафинирования тугоплавких редких металлов, в частности ниобия. Для разработки и оптимизации промышленных процессов получения ниобия из хлоридных расплавов необходимы сведения об электрохимических свойствах и поведении хлоридных соединений ниобия в подобных системах. Кроме технологической точки зрения, информация о кинетике электродных процессов необходима для проверки теоретических представлений о природе и механизмах гетерофазных электрохимических реакций.

В ходе настоящей работы электродные процессы с участием ионов ниобия в расплавах на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}$ изучены с помощью нестационарных электрохимических методов: хроноамперометрии, хронопотенциометрии, линейной, циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Все эксперименты проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab 302N с модулем усилителя тока Booster 20A. Электрохимические измерения осуществляли, используя торцевые рабочие электроды, изготовленные из ниобия, вольфрама или стеклоглериода, и хлорный электрод сравнения. Ниобийсодержащие электролиты готовили по оригинальной методике, основанной на хлорировании металлического ниобия с последующим поглощением паров хлоридов соевым расплавом. Полученные электролиты затем разбавляли вплоть до достижения необходимой концентрации ниобия и расплавляли в тиглях из стеклоглериода или оксида бериллия. Электрохимические эксперименты проводили в интервале температур от 700 до 850 °С в расплавах с концентрацией ниобия до 3.9 мас. %.

На основании анализа циклических вольтамперограмм установлено, что высшей валентной формой ниобия в расплаве являются растворимые комплексы ниобия (V). Процесс их образования из расплава $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}\text{-NbCl}_n$ квазиобратим и сопровождается параллельной реакцией диспропорционирования образующихся ионов Nb^{5+} . Продуктом электровосстановления Nb(V) являются соединения